

УТОЧНЕННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ АЛКАНОВ НОРМАЛЬНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

© 2024 г. Б. Д. Донских*, В. А. Истомин**

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

*E-mail: borix2222@yandex.ru

**E-mail: vlistomin@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 17.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Проведен сравнительный анализ наиболее известных расчетных моделей, разработанных для определения критической температуры углеводородов в первую очередь гомологического ряда *n*-алканов. Отмечены основные преимущества и недостатки предлагаемых в литературе корреляций. Предложена уточненная корреляция для определения критической температуры алканов нормального и разветвленного строения, применимая для гомологов с числом атомов углерода от $N_C = 3-7$ и практически вплоть до 100 и более. Приведено сравнение результатов вычислений по предлагаемой зависимости и по корреляциям других авторов. Отмечено преимущество предложенной корреляции для критической температуры индивидуальных соединений по сравнению с полиномиальными и сложными нелинейными моделями, а именно, возможность распространения принятого подхода на соединения других структурных групп, а также прогнозирования критических температур рядов гомологов при незначительном и даже полном отсутствии экспериментальных опорных данных.

DOI: 10.31857/S0040364424060069

ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных расчетных моделей теплофизических свойств чистых веществ и их смесей, включая и широко применяемые уравнения состояния, базируются на использовании доступных экспериментальных или расчетных данных о критических параметрах индивидуальных веществ. Для задач технологического моделирования в газо- и нефтедобывающей и перерабатывающей отраслях особо востребованы данные о физико-химических свойствах прежде всего углеводородов, относящихся к различным структурным группам. В настоящее время интенсивно развиваются методы лабораторного анализа, в особенности газовой хроматографии, и становятся доступными данные об индивидуальных компонентных составах сложных смесей углеводородов вплоть до высококипящих компонентов (содержащих число атомов углерода до 12). В связи с тем, что надежные экспериментальные данные о критических свойствах *n*-алканов ограничены на текущий момент *n*-додеканом (C_{12}), а для разветвленных ал-

канов — углеводородами с числом атомов углерода N_C , как правило, не более 10 (C_{10}), актуальным направлением является разработка расчетных методов для прогноза критических свойств высококипящих веществ в практически значимых гомологических рядах углеводородов.

Ряд нормальных алканов находится в фокусе внимания из-за их особой значимости для физико-химического моделирования в нефтегазовой отрасли. Использование данных для *n*-алканов позволяет прогнозировать свойства и углеводородов родственного строения. Это связано с тем, что, как обоснованно предполагается рядом авторов [1–8], с увеличением длины цепи N_C , стремящейся к бесконечному числу атомов углерода ($N_C \rightarrow \infty$), критические константы для других гомологических рядов, прирастающих на группу CH_2 , постепенно сходятся к значениям, характерным для *n*-алканов. Таким образом, уточненные характеристики критических констант высококипящих *n*-алканов позволяют прогнозировать критические параметры и других углеводородов гомологических рядов схожего строения. Следует также отметить, что имею-

щиеся в литературе экспериментальные данные по критическим свойствам n -алканов наиболее полны по сравнению с другими гомологическими рядами углеводородов.

Основная трудность экспериментальных измерений критических констант для высококипящих алканов состоит в том, что они подвергаются термодеструкции при температурах выше 650 К. Поскольку критическая температура T_c возрастает с увеличением длины углеродной цепи, традиционные методы измерения критических констант применимы к n -алканам только до ундекана (C_{11}). В связи с этим рядом исследователей разработаны специальные экспериментальные подходы для измерения критических констант высококипящих n -алканов, которые термически разлагаются при температурах ниже своей T_c (т.е. при числе атомов углерода $N_C > 11$). Например, в [9] опубликованы экспериментальные данные по T_c , P_c и ρ_c (V_c) для n -алканов до C_{18} . В [10] сообщаются значения T_c и P_c для n -алканов C_{19} – C_{36} , и далее в [11] получены новые значения T_c и P_c для n -алканов C_{19} – C_{60} .

Когда надежные экспериментальные данные для критических констант веществ недоступны или их получение трудоемко, а результаты вызывают сомнения, то разумной альтернативой являются методы физико-химического моделирования и прогнозирования. К ним относятся обобщенные методы группового вклада, приведенные в работах [12–14], а также некоторые другие методы группового вклада, детально описанные, например, в справочнике [15]. Также широко известны полуэмпирические термодинамические корреляции для конкретных гомологических рядов [9, 11, 16–24]. Некоторые из этих методов прогнозирования имеют определенную теоретическую основу, которая может обеспечить большую достоверность при экстраполяции в область более высоких температур для соединений, данные о которых не использовались в качестве исходных данных для настройки модели. Важно подчеркнуть, что даже до некоторой степени термодинамически обоснованные модели, разработанные специально для n -алканов, демонстрируют значительное расхождение при экстраполяции на бесконечное число атомов углерода ($N_C \rightarrow \infty$).

Молекулярное моделирование является относительно недорогим методом по сравнению с экспериментами и реализуется с применением молекулярных моделей, которые имеют более надежную теоретическую основу, чем большинство полуэмпирических корреляций. По этим причинам в нескольких работах по молекулярному моделированию [25–30] была предпринята попытка выяснить качественные тенденции влияния изменения длины цепи n -алканов на

закономерности изменения критических параметров. Так, например, серия публикаций [30–33] направлена на получение для высококипящих n -алканов количественных результатов молекулярного моделирования, которые использованы для оценки надежности экспериментальных данных и моделей прогнозирования критических свойств n -алканов.

Целью настоящей работы является разработка более точной модели для прогнозирования величины T_c гомологических рядов нормальных и изоалканов вплоть до бесконечного числа атомов углерода в цепи ($N_C \rightarrow \infty$), которая бы в достаточной степени согласовывалась с экспериментальными данными, а также результатами молекулярного моделирования и общими тенденциями, установленными теорией длинноцепочечных углеводородных полимеров.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассматриваемой в настоящей работе тематике за последние 70 лет посвящено значительное количество публикаций разных авторов, поэтому задачей работы не ставилось проведение детального анализа всех известных публикаций по моделированию и прогнозу критической температуры углеводородов, в частности n -алканов. Рассмотрение ограничено лишь некоторыми основными публикациями, к которым следует прежде всего отнести [1–6, 8–11, 16, 18, 21]. Имеются обзоры корреляций по данной тематике [19, 20]. В настоящей работе также не обсуждаются модели группового вклада, поскольку их описание слишком громоздко и выходит за рамки данной статьи.

В [16] предложена корреляция для вычисления критической температуры T_c n -алканов следующего вида:

$$\ln(959.98 - T_c) = 6.81536 - 0.211145N_C^{2/3}. \quad (1)$$

Отметим, что сходная математическая структура зависимости критической температуры от числа атомов углерода в n -алканах была рассмотрена и в более ранних публикациях. Например, в [22] авторы приводили зависимость критической температуры от величины $N_C^{2/3}$, опираясь на ячеичную модель строения жидкостей с длинноцепочечными молекулами и полагая, что $N_C^{2/3}$ представляет собой «эффективную длину элемента цепочки», выраженную в виде размера ячейки.

В [23] предлагалась обобщенная форма зависимости для различных свойств ($y = T_c, P_c, T_b$) веществ от числа атомов углерода N_C в следующем виде:

$$y = y^\infty + a \exp(-bN_C^{2/3}). \quad (2)$$

В (2) y^∞ – значение обобщенного теплофизического свойства при условно бесконечном чис-

ле атомов углерода в молекуле; a , b — коэффициенты уравнения.

В ряде корреляций, разработанных позднее, была использована данная форма зависимости, в которой предполагается наличие некоторого предельного значения рассматриваемого свойства при условно бесконечном числе атомов углерода ($N_C \rightarrow \infty$). Такую форму, в частности, имеет корреляция, описанная в [9]:

$$\ln(1143.8 - T_c) = 7.15908 - 0.303158 N_C^{0.469609}. \quad (3)$$

В [18] предложена некоторая модификация корреляции [9], которая в общем виде записывается как

$$T_c = a_1 - \exp(a_2 + a_3 N_C^{a_4} + \gamma a_5 / N_C^5), \quad (4)$$

$a_1 - a_5$, γ — коэффициенты уравнения.

Видно, что уравнение (4) основано на соотношении (3) с добавлением дополнительного слагаемого $\gamma a_5 / N_C^5$. Это слагаемое учитывает различия в критических свойствах алканов с четным и нечетным числом атомов углерода для гомологов с $N_C < 8$. Значения коэффициентов уравнения (4) следующие: $\gamma = 1$ — для четного числа атомов углерода и $\gamma = 0$ — для нечетного, $a_1 = 1200$, $a_2 = 7.2353461$, $a_3 = -0.31819703$, $a_4 = 0.43600696$, $a_5 = -0.26905663$. Вклад члена $\gamma a_5 / N_C^5$ является значимым только для этана, для которого он составляет примерно $0.025 T_c$, и n -бутана, а менее значительным для n -гексана и уже незначительным для n -октана и более высококипящих n -алканов с четными углеродными числами. Указанный авторами [18] четно-нечетный эффект, по-видимому, ранее не отмечался в литературе, так как большинство корреляций фактически работоспособны, начиная с N_C от 3 до 5, т.е. метан, этан, пропан и n -бутан зачастую не включают в рассмотрение при построении корреляций.

В [11] на основе собственных экспериментальных данных по специально разработанной авторской методике определения критической температуры высших n -алканов с $N_C \leq 60$ получена следующая зависимость для критической температуры:

$$T_c = 1314 - 2996 N_C^{-1/2} + 2496 N_C^{-1}. \quad (5)$$

В [21] предложена корреляция, разработанная на основе экспериментальных данных различных авторов [8–11], а также результатов молекулярного моделирования [30–33] с использованием потенциала типа Леннарда-Джонса применительно к взаимодействию метиленовых и метильных групп внутри молекул n -алканов:

$$T_c = 1393 - 3788 N_C^{-1/2} + 5121 N_C^{-1} - 2836 N_C^{-3/2}. \quad (6)$$

У всех обсуждаемых моделей прослеживаются две общие черты: во-первых, в них используется понятие предельного значения критической температуры при бесконечной длине цепочки CH_2 -групп, т.е. $T_c \rightarrow T_c^\infty$ при $N_C \rightarrow \infty$, а во-вторых — зависимость критической температуры от N_C в некоторой степени, абсолютное значение которой у разных авторов варьируется, как правило, в пределах от $1/3$ до $3/2$ или представляет собой сумму членов с различными степенями N_C , как, например, в [11, 18, 21].

Представляется, что сложная нелинейная форма зависимости $T_c(N_C)$ (например, полиномиальная) является не вполне удачной, поскольку для одного и того же набора исходных опорных данных в зависимости от степени полинома получаются и различные значения предельной критической температуры T_c^∞ при $N_C \rightarrow \infty$. При этом чем выше степень полинома, тем лучше описываются исходные данные, использованные для настройки модели, и тем выше оказывается получаемое значение T_c^∞ вследствие возрастающей кривизны зависимости. Авторами перечисленных выше работ не предложен однозначный критерий выбора оптимальной степени полинома и соответствующего ей значения T_c^∞ при $N_C \rightarrow \infty$. Кроме того, полиномиальные расчетные модели с тремя-четырьмя коэффициентами в принципе невозможно настроить для рядов соединений, для которых имеются всего два-три экспериментальных значения T_c . На основании анализа существующих расчетных моделей в настоящей работе сформулированы требования к разрабатываемой модели, которые направлены на устранение отмеченных выше недостатков и, как следствие, расширение области применения новой модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ДОПУЩЕНИЯ ПРЕДЛАГАЕМОЙ МОДЕЛИ

Теоретическую основу перечисленных выше моделей составляет статистическая модель ассоциирующих жидкостей Вертхайма (Self-Associating Fluid Theory, SAFT) [34, 35]. Данная модель — это широко применяемое в настоящее время уравнение состояния [36], основанное на статистической молекулярной теории жидкостей. Специфическая конструкция данного уравнения основана на теории полимеров для полиэтилена, т.е. n -алкана с бесконечной длиной цепи, имеющего формулу $(-\text{CH}_2-)_n$ при $n \rightarrow \infty$. Существующая теория полимеров предполагает, что T_c для бесконечной цепи метиленовых групп (CH_2) стремится к постоянной конечной величине. Большинство прогнозных моделей согласовано с этим выводом, хотя предель-

ное значение для T_c в различных моделях колеблется в широком диапазоне от 900 до 1900 К [8, 20, 37]. Также предполагается, что для n -алканов и их изомеров при $N_C \rightarrow \infty$ предельное значение T_c одинаково.

Поэтому при построении уточненной корреляции приняты следующие соображения:

а) для условно бесконечной длинноцепочечной молекулы n -алкана, т.е. при $N_C \rightarrow \infty$, предельная критическая температура T_c^∞ является конечной величиной;

б) предельное значение T_c^∞ , полученное для n -алканов, можно принять тем же самым и для других гомологических рядов углеводородов, которые можно охарактеризовать как умеренно разветвленные (когда в боковых цепочках находится не более 20–25% всех атомов углерода);

в) целесообразно подобрать функциональную зависимость выражения $T_c(N_C)$ в степени от $-1/3$ до $-3/2$, причем по возможности в линейной, а не полиномиальной или иной форме зависимости.

Таким образом, зависимость критической температуры от числа атомов углерода N_C целесообразно искать в следующем виде:

$$f(T_c) = \alpha N_C^{-m} + \beta, \quad (7)$$

где $f(T_c)$ – некоторая функция от критической температуры; α , m , β – коэффициенты уравнения.

На предварительном этапе рассматривались функции T_c различного вида. В итоге предлагается функция вида $f(T_c) = \exp(-\varepsilon/T_c)$, как наиболее точно подходящая для использования линеаризованной зависимости (7).

Важно также отметить, что предлагаемая модель основана на учете приращения величины T_c углеводородных молекул, которое связано с нарастанием числа групп CH_2 , и, соответственно, она не предназначена для корректного описания критической температуры начальных членов гомологических рядов (при малых N_C), в которых еще отсутствуют метиленовые группы (CH_2), что, например, возможно по моделям [12–14].

МЕТОДИКА ПАРАМЕТРИЗАЦИИ МОДЕЛИ

Первоначально был осуществлен поиск оптимальных параметров ε и m , чтобы экспериментальные данные для n -алканов наиболее точно описывались именно линейной зависимостью функции $\exp(-\varepsilon/T_c)$ от аргумента N_C^{-m} , т.е.

$$\exp(-\varepsilon/T_c) = \alpha N_C^{-m} + \beta. \quad (8)$$

При этом из формы уравнения (8) очевидно, что зависимость T_c от N_C не является линейной. Значение коэффициента α подбиралось в диапазоне от 45 до 47 К, так как увязывалось со зна-

чением энергетического параметра потенциала Леннарда-Джонса, полученным в работе [38] при разработке молекулярной модели передаточных потенциалов фазовых равновесий (Transferable Potentials for Phase Equilibria – TraPPE) для функциональной группы CH_2 . Показатель степени m при числе атомов углерода N_C варьировался в диапазоне значений от $1/3$ до $3/2$ с предпочтением значения $2/3$, как вытекающего из статистической теории полимеров Флори–Хиггинса [17]. Параметры в соотношении (8) настраивались для набора n -алканов от C_3 до C_{12} по экспериментальным данным о критической температуре. Указанные данные приведены, например, на сайте Национального института стандартов и технологий (NIST) США, а также представлены в обзорах экспериментальных данных по критическим свойствам углеводородов [39–41]. Также значительный массив данных по значениям критической температуры углеводородов, полученных экспериментально, приведен в широко известных справочниках [42, 43], при этом данные по значениям T_c n -алканов от C_3 до C_{12} , указанные в них, идентичны данным [39–41].

В результате анализа всех имеющихся в открытом доступе данных по значениям T_c n -алканов было принято решение использовать для параметризации модели базу данных NIST Chemistry WebBook [44, 45], а именно, для n -алканов от пропана до додекана, за исключением ундекана, который отсутствует в [41]. В табл. 1 собраны данные по значениям T_c из различных источников, в том числе из обзоров и наборов рекомендуемых данных [39–41], а также по данным интернет-ресурсов [44, 45].

С целью оценки разброса приведенных в табл. 1 данных выполнен анализ их метрологических характеристик. В табл. 2 приведены средние значения T_c , представленных в табл. 1, оценки неопределенности литературных значений, приведенные по работе [39], а также отклонение величин T_c от среднего значения в абсолютных (К) и относительных (%) величинах.

Таким образом, настройка коэффициентов корреляции (8) проводилась с использованием данных различных авторов по T_c , собранных в [45], которые подверглись некоторому критическому рассмотрению. Оно заключалось в нахождении явных выбросов значений, их исключении и последующем осреднении оставшихся значений с допуском отклонением (≤ 0.1 отн. %) от среднего значения T_c . Принятый подход представляется несколько более надежным, чем прямое использование данных отдельных авторов [39–41].

В ходе предварительной оптимизации предлагаемой модели были определены значения

Таблица 1. Рекомендованные значения T_c n -алканов из различных источников

N_c	Соединение	[44]*	[45]**	[39]	[40]	[41]
3	пропан	369.89	369.83	369.83	369.82	369.83
4	n -бутан	425.13	425.21	425.12	425.16	425.10
5	n -пентан	469.70	469.68	469.70	469.70	469.70
6	n -гексан	507.82	507.57	507.60	507.60	507.60
7	n -гептан	540.20	540.23	540.20	540.30	540.20
8	n -октан	568.74	568.77	568.70	568.83	568.70
9	n -нонан	594.55	594.60	594.60	594.70	594.60
10	n -декан	617.70	617.73	617.70	617.70	617.70
11	n -ундекан	—	638.84	639.00	638.80	—
12	n -додекан	658.10	658.08	658.00	658.27	658.00

*Значения критической температуры, принятые авторами [44] за опорные.

**Значения, полученные авторами настоящей работы путем осреднения данных разных авторов, приведенных в [45], с исключением выбросов (данных, относительное отклонение от среднего значения которых превышает 0.1%).

Таблица 2. Данные по средним значениям T_c n -алканов и некоторые метрологические характеристики для сравнения данных [39–41]

N_c	Соединение	Среднее значение, К	Неопределенность U , К [39]	Отклонение* абсолютное, К	Отклонение относительное, %
3	пропан	369.8	0.1	0.049	0.013
4	n -бутан	425.1	0.1	0.064	0.015
5	n -пентан	469.7	0.2	0.018	0.004
6	n -гексан	507.6	0.2	0.183	0.036
7	n -гептан	540.2	0.3	0.075	0.014
8	n -октан	568.7	0.3	0.082	0.014
9	n -нонан	594.6	0.6	0.091	0.015
10	n -декан	617.7	0.6	0.026	0.004
11	n -ундекан	638.9	1.0	0.121	0.019
12	n -додекан	658.1	1.0	0.196	0.030

*Максимальное отклонение данных T_c (табл. 1) от среднего значения.

коэффициентов в соотношении (8), равные $m = 2/3$ и $\varepsilon = 46$ К. Эти коэффициенты обеспечивают наилучшее описание исходных данных, т.е. соответствуют максимальному значению коэффициента детерминации R^2 линейной аппроксимации (8).

Таким образом, корреляционная зависимость (8) для n -алканов приняла следующий вид:

$$\exp(-46/T_c) = \alpha N_c^{-2/3} + \beta. \tag{9}$$

Далее для коэффициентов α и β уравнения (9) с применением метода наименьших квадратов были получены оптимальные значения $\alpha = -0.170463$ и $\beta = 0.964969$.

При этом в уравнении (9) коэффициент α имеет смысл тангенса угла наклона линии данной зависимости (функции $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$) к оси абсцисс, а коэффициент β в (9) равен

$$\beta = \exp(-46/T_c^\infty). \tag{10}$$

В (10) T_c^∞ – предельная критическая температура при $N_c \rightarrow \infty$ для углеводородов алканового ряда. Отсюда получаем

$$T_c^\infty = -46/\ln(\beta), \tag{11}$$

а из (11) находим предельное значение критической температуры $T_c^\infty \approx 1290$ К.

Для удобства вычисления T_c формулу (9) можно видоизменить следующим образом:

$$T_c = -46/\ln(\alpha N_c^{-2/3} + \beta),$$

или

$$1/T_c = -\ln(\alpha N_c^{-2/3} + \beta)/46. \tag{12}$$

С учетом найденных значений α , β и ε видно, что выражение $(\alpha/\varepsilon\beta)N_c^{-2/3} \ll 1$ уже при $N_c > 5-6$. Поэтому, используя разложение логарифма в ряд Тэйлора в соотношении (12), можно получить приближенные зависимости:

$$(1/T_c - 1/T_c^\infty) = -\frac{\alpha}{\varepsilon\beta} N_C^{-2/3} \quad (13)$$

или более точную (с двухчленным разложением)

$$(1/T_c - 1/T_c^\infty) = -\frac{\alpha}{\varepsilon\beta} N_C^{-2/3} + 0.5 \frac{\alpha^2}{\varepsilon\beta^2} N_C^{-4/3}. \quad (14)$$

Зависимости (13) и (14) также протестированы на *n*-алканах, 2-метилалканах и 2,2-диметилалканах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ МОДЕЛИ И ОБСУЖДЕНИЕ

При параметризации модели следует учитывать, что величина T_c^∞ не имеет строгого физического смысла, поскольку значительно превышает температуру деструкции углеводородных длинноцепочечных молекул алканов (~650 K), но ее значение целесообразно использовать при последующем построении аналогичных моделей других структурных групп углеводородных соединений, молекулы которых в рассматриваемом ряду увеличиваются на группу (CH₂).

На рис. 1 для *n*-алканов приведена аппроксимация исходных данных по T_c , взятых из табл. 1 [45], в предложенной системе координат (зависимость $\exp(-46/T_c)$ от $N_C^{-2/3}$). Коэффициент детерминации R^2 линейной аппроксимации для взятого набора данных по T_c для *n*-алканов с N_C от 3 до 12 по предлагаемой зависимости составил $R^2 = 0.999995$, что показывает очень высокую релевантность подобранной корреляции.

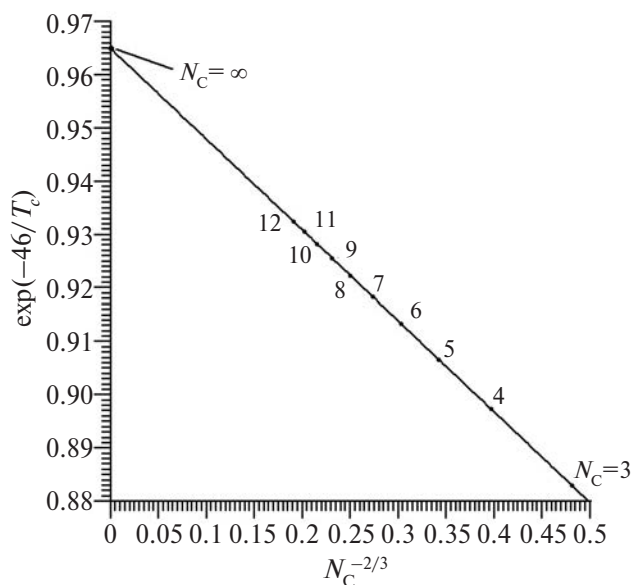


Рис. 1. Аппроксимация исходных данных по критической температуре T_c (в виде линейной зависимости функции $\exp(-46/T_c)$ от $N_C^{-2/3}$) для *n*-алканов от C₃ до C₁₂.

В табл. 3 приведено сравнение рассчитанных по уравнению (12) значений T_c *n*-алканов вплоть до числа атомов углерода $N_C = 60$ с опубликованными данными [39–41], а также с данными [45].

На рис. 2 показаны данные по критическим температурам *n*-алканов (C₃–C₆₀) разных авторов [34–41] в сравнении с расчетными значениями T_c настоящей работы.

Анализ соотношений (13) и (14), математически близких к (12), показал, что в отличие от формулы (12), выражение в левой части этих уравнений не является линейным относительно $N_C^{-2/3}$, причем при несколько худшем значении относительного отклонения полученных по ним расчетных данных от рекомендованных данных [39, 41]. Формула (13) ожидаемо показала худший результат по критерию относительного отклонения от опорных данных, чем (14), однако она применима для достаточно высоких значений N_C (>20), тогда как формула (14) достаточно точно описывает T_c и для *n*-алканов C₃–C₁₂.

Что касается других гомологических рядов углеводородов, то для них можно использовать формулу (9), в которой для каждого ряда подбирается собственный коэффициент α , поскольку T_c^∞ принимается одинаковым для всех рядов углеводородов (см. обсуждение выше). Таким образом, обобщенное соотношение для всех рядов гомологов алканов, прирастающих на метиленовую группу (CH₂), можно записать в итоговом виде

$$\exp(-46/T_c) = \alpha N_C^{-2/3} + \exp(-46/T_c^\infty). \quad (15)$$

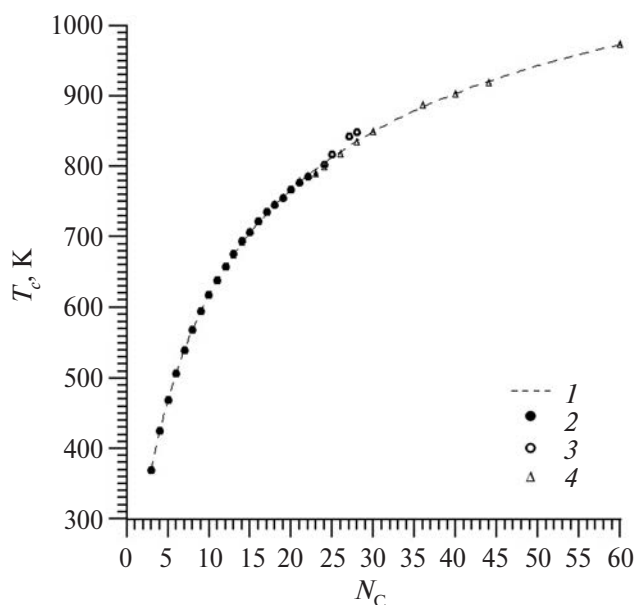


Рис. 2. Сравнение данных разных авторов по критическим температурам *n*-алканов (C₃–C₆₀) с результатом расчета в данной работе (1): 2 – [39], 3 – [40], 4 – [41].

Таблица 3. Сравнение литературных значений T_c и рассчитанных по формуле (12)

N_C	Соединение	T_c , К					U , К [41] ([39])	Отклонение* абсолютное, К
		[39]	[40]	[41]	[45]	(12)		
3	пропан	369.83	369.82	369.83	369.833	369.749	0.1	0.081
4	<i>n</i> -бутан	425.12	425.16	425.1	425.207	424.582	0.1	0.538***
5	<i>n</i> -пентан	469.70	469.70	469.7	469.678	469.507	0.2	0.193
6	<i>n</i> -гексан	507.60	507.60	507.6	507.565	507.485	0.2	0.115
7	<i>n</i> -гептан	540.20	540.30	540.2	540.227	540.300	0.3	0.100
8	<i>n</i> -октан	568.70	568.83	568.7	568.769	569.117	0.3	0.417
9	<i>n</i> -нонан	594.60	594.70	594.6	594.596	594.747	0.6	0.147
10	<i>n</i> -декан	617.70	617.70	617.7	617.732	617.775	0.5(0.6)**	0.075
11	<i>n</i> -ундекан	639.00	638.80	—	638.836	638.640	(1)	0.360
12	<i>n</i> -додекан	658.00	658.25	658.0	657.981	657.680	1	0.320
13	<i>n</i> -тридекан	675.00	675.80	—	675.547	675.159	(1)	0.159
14	<i>n</i> -тетрадекан	693.00	694.15	—	692.488	691.289	(2)	1.711
15	<i>n</i> -пентадекан	708.00	707.00	—	707.475	706.243	(2)	1.757
16	<i>n</i> -гексадекан	723.00	722.00	—	722.713	720.163	(2)	2.837
17	<i>n</i> -гептадекан	736.00	736.00	—	735.100	733.166	(2)	2.834
18	<i>n</i> -октадекан	747.00	745.80	—	746.925	745.353	(3)	1.647
19	<i>n</i> -нонадекан	755.30	755.00	756.0	755.807	756.809	8 (8)	1.509
20	<i>n</i> -эйкозан	767.50	768.00	768.0	767.651	767.605	8 (8)	0.105
21	<i>n</i> -генэйкозан	777.60	777.60	779.0	—	777.805	10 (8)	0.205
22	<i>n</i> -докозан	785.60	785.60	787.0	—	787.462	8 (8)	1.862
23	<i>n</i> -трикозан	789.70	—	791.0	—	796.624	10 (8)	6.924
24	<i>n</i> -тетракозан	799.80	802.50	800.0	—	805.333	8 (8)	5.533
26	<i>n</i> -гексакозан	—	—	819.0	—	821.536	10	2.536
28	<i>n</i> -октакозан	—	848.70	836.0	—	836.319	10	0.319
30	<i>n</i> -триаконтан	—	—	850.0	—	849.880	10	0.120
36	<i>n</i> -гексатриаконтан	—	—	888.0	—	884.709	15	3.291
40	<i>n</i> -тетракоктан	—	—	904.0	—	904.124	15	0.124
44	<i>n</i> -тетратетракоктан	—	—	919.0	—	921.209	15	2.209
60	<i>n</i> -гексаконтан	—	—	974.0	—	973.497	15	0.503

*Абсолютное отклонение результатов расчета по (12) от данных [41], а при отсутствии данных в [41] отклонение вычислялось по данным [39], поскольку для них авторами оценена абсолютная неопределенность.

**В скобках приведена неопределенность по [39], если ее нет в [41] или она отличается от приведенной в [41].

***Значения отклонений расчетных данных, превышающих установленную авторами [39, 41] неопределенность значений T_c .

При этом коэффициент α для каждого ряда гомологов свой, отличный от других рядов, как наглядно показано в табл. 4.

Согласно (15), все ряды гомологов углеводородов, линейно прирастающих на метиленовую группу (CH_2), в координатах $\exp(-46/T_c) - N_C^{-2/3}$ геометрически можно рассматривать как совокупность лучей, выходящих из одной точки на оси ординат $\exp(-46/T_c^\infty)$, отличающихся друг от друга только тангенсом угла наклона к оси абсцисс, определяемым своим значением α в (15).

Из данного геометрического толкования характера зависимости критической температуры

гомолога от N_C следует также вывод о том, что ни в одном гомологическом ряду изомеров алканов значения критической температуры при равном числе атомов углерода в молекуле не равны друг другу, вследствие различия коэффициентов α в уравнении (15).

Коэффициенты α уравнения (15) найдены для некоторых рядов алканов нелинейного строения. При этом использованы параметры уравнения (9) $\varepsilon = 46$ К, $m = 2/3$ и $\beta = 0.964696$, т.е. те же, что и для *n*-алканов. На рис. 3 приведен пример аппроксимации исходных данных по T_c (в виде линейной зависимости функции

Таблица 4. Значения коэффициента α уравнения (15) для некоторых гомологических рядов изоалканов в сравнении со значением для n -алканов

Ряд гомологов	α	Приращение коэффициента α по сравнению с n -алканами	Компоненты, по которым настраивалась модель
n -алканы	–0.170463	0	C_3-C_{12}
2-метилалканы	–0.175812	–0.005349	C_5-C_{10}
3-метилалканы	–0.173174	–0.002711	C_6-C_{10}
4-метилалканы	–0.174523	0.004060	C_8-C_{10}
5-метилалканы	–0.175046	0.004583	C_9-C_{10}
2,2-диметилалканы	–0.181113	0.010650	C_6-C_{10}
2,3-диметилалканы	–0.173519	0.003056	C_8-C_{10}
3,3-диметилалканы	–0.175911	0.005448	C_8-C_{10}
2,4-диметилалканы	–0.179887	0.009424	C_8-C_{10}
3,4-диметилалканы	–0.172391	0.001928	C_8-C_{10}
4,4-диметилалканы	–0.178585	0.008122	C_9-C_{10}
2,5-диметилалканы	–0.180470	0.010007	C_8-C_{10}
3,5-диметилалканы	–0.177716	0.007253	C_9-C_{10}
4,5-диметилалканы	–0.174281	0.003818	$C_{11}-C_{12}$
5,5-диметилалканы	–0.179699	0.009236	$C_{11}-C_{12}$
2,2,3-триметилалканы	–0.174874	0.004411	C_7-C_{10}
2,3,3-триметилалканы	–0.173927	0.003464	C_8-C_{10}
2,2,4-триметилалканы	–0.184313	0.013850	C_8-C_{10}
2,3,4-триметилалканы	–0.171786	0.001323	C_8-C_{10}
2,4,4-триметилалканы	–0.184112	0.013649	C_9-C_{10}
2,2,5-триметилалканы	–0.184383	0.013920	C_9-C_{10}
2,3,5-триметилалканы	–0.178100	0.007637	C_9-C_{10}
2,4,5-триметилалканы	–0.179620	0.009157	$C_{10}-C_{11}$
2,5,5-триметилалканы	–0.184989	0.014526	$C_{10}-C_{11}$
3,3,4-триметилалканы	–0.173739	0.003276	C_9-C_{10}
3,3,5-триметилалканы	–0.174759	0.004296	$C_{10}-C_{11}$
3,4,4-триметилалканы	–0.174352	0.003889	$C_{10}-C_{11}$
3,4,5-триметилалканы	–0.172679	0.002216	$C_{10}-C_{11}$
3,5,5-триметилалканы	–0.182350	0.011887	$C_{11}-C_{12}$
4,4,5-триметилалканы	–0.171734	0.001271	$C_{11}-C_{12}$
4,5,5-триметилалканы	–0.171688	0.001225	C_{12}

$\exp(-46/T_c)$ от $N_C^{-2/3}$ для изоалканов (2-метилалканов) от C_5 до C_{12} по уравнению (15).

При настройке аппроксимации для изоалканов (2-метилалканов) использовались осредненные экспериментальные данные различных авторов из интернет-ресурса [45]. Здесь следует учесть, что из данных, взятых для построения аппроксимации, исключено значение T_c для изобутана (2-метилпропана), так как для него, не содержащего метиленовые группы, значение T_c не описывается корректно в рамках предлагаемой модели. В итоге для 2-метилалканов получено значение α в (15), равное –0.175812.

Аналогичным образом найдены значения коэффициента α в (15) для некоторых других го-

мологических рядов изоалканов, для которых в открытом доступе имелись надежные экспериментальные данные по T_c . Значения α для этих гомологических рядов изоалканов приведены в табл. 4. Кроме того, для иллюстрации некоторых особенностей коэффициента α в табл. 4 показаны приращения α при изменении структуры n -алкана.

Значения T_c разветвленных алканов (табл. 4) всегда меньше значений T_c для соответствующих им по N_C n -алканов. Это подтверждается тем, что наименьшее значение коэффициента α в (15), по крайней мере для всех изученных авторами гомологических рядов изомеров алканов, по абсолютной величине отвечает n -алканам, что при рав-

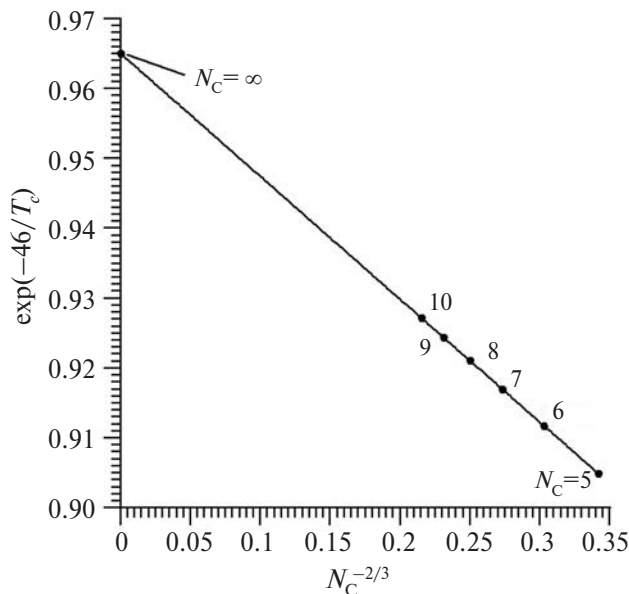


Рис. 3. Аппроксимация исходных данных по T_c (в виде линейной зависимости функции $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$) для гомологического ряда изоалканов (2-метилалканов) от C_5 до C_{10} .

ном числе атомов углерода N_c дает для n -алканов максимальное значение T_c , согласно (15).

В табл. 5 приведено сравнение результатов расчетов по уравнению (15) для некоторых рядов изоалканов с данными [39, 41]. Результаты расчета T_c по (15) для ряда 2-метилалканов показывают вполне удовлетворительное соответствие экспериментальным значениям. В данном случае невозможно провести сравнение полученных результатов для T_c с результатами расчетов по корреляциям других авторов, приведенным выше, поскольку они были разработаны только для n -алканов.

Важно отметить и наличие достаточно четко выраженной аддитивности в величине относительного приращения коэффициента α уравнения (15) для большинства гомологических рядов изоалканов (относительно n -алканов). Так, например, приращение α (табл. 4) при переходе от n -гептана к 2-метилгексану практически равно

(с расхождением только в четвертой значащей цифре) приращению при переходе от 2-метилгексана к 2,2-диметилпентану, т.е. одна боковая метильная группа (CH_3), находящаяся у второго в главной линейной цепочке атома углерода, дает такое же приращение α , какое дает и вторая боковая метильная группа (CH_3) у того же атома углерода. Аналогичная тенденция выявлена и для других подобных пар, например, у 3-метилзамещенных алканов и 3,3-диметилзамещенных с одинаковым общим числом атомов углерода. Исключение из всех изученных пар метилзамещенных алканов (МА) и диметилзамещенных алканов (ДМА) с одинаковым числом атомов углерода здесь составляет только 4-метил и 4,4-диметилзамещенные, поскольку для 4,4-диметилизимеров вычисленное по отмеченному правилу аддитивности приращение α примерно на 30% превышает значение, полученное обработкой экспериментальных данных.

Такая же тенденция выявлена и для рядов гомологов диметил-, триметил- и более полиметилзамещенных n -алканов, в которых боковые метильные группы (CH_3) располагаются у атомов углерода, между которыми есть хотя бы одна и более промежуточных метиленовых групп (CH_2), например, 2,4-ДМА алканы или 3,6-ДМА и т.п. Не выполняется правило аддитивности только для таких диметил-, триметил- и более замещенных алканов, в которых боковые метильные группы (CH_3) располагаются у соседних атомов углерода основной линейной цепочки, например, 2,3-диметилзамещенные, 3,4-диметилзамещенные, 2,2,3-триметилзамещенные, 2,2,3,3-тетраметилзамещенные и т.п. Для таких метилзамещенных алканов можно применять другое приближенное правило, при котором сумма вкладов всех боковых метильных групп (CH_3) в данную группировку делится на три.

Таким образом, найденные обобщенные координаты, в которых линейризуется зависимость критической температуры от числа атомов углерода, позволяют получать коэффициент α уравнения (15) для гомологического ряда даже по одно-

Таблица 5. Сравнение значений T_c для 2-метилалканов

N_c	Соединение	Данные* [39, 41] по T_c , К	U , К	Расчет T_c по (15), К	Абсолютное отклонение, К	Относительное отклонение, %
5	2-метилбутан*	460.4	0.5	460.0	0.4	0.08
6	2-метилпентан	497.8	0.3	497.7	0.1	0.01
7	2-метилгексан	530.5	0.4	530.4	0.1	0.02
8	2-метилгептан*	559.7	0.1	559.1	0.6	0.11
9	2-метилоктан*	582.8	0.1	584.6	1.8	0.32
10	2-метилнонан	609.3	1.0	607.6	1.7	0.28

*Данные приведены по работе [39], остальные по [41] с обработкой аналогично указанной выше.

му известному экспериментальному значению T_c . Этот вывод может быть актуальным для некоторых рядов изоалканов, по которым имеется ограниченное количество экспериментальных данных. Более того, на основании полученной информации по вкладам различных групп в значение α соотношения (15) появляется возможность прогнозирования α для гомологических рядов алканов, для которых вообще отсутствуют экспериментальные данные или они ненадежны. Тогда как корреляции, представленные в предшествующих работах, например в [11, 21], и основанные на полиномиальных и иных сложных нелинейных зависимостях T_c от N_c , содержат по три-четыре подгоночных коэффициента и поэтому не позволяют получить корреляции для других рядов изоалканов с ограниченным набором (одна-две точки) исходных экспериментальных данных.

Сравнение зависимостей критической температуры от числа атомов углерода в линейризованных координатах для некоторых гомологических рядов алканов приведено на рис. 4.

В табл. 6 представлено сравнение значений T_c , вычисленных по корреляциям (1), (3)–(6) и (15) разных авторов, с экспериментальными данными [39, 41].

В табл. 7 приведено сравнение абсолютных значений относительного отклонения T_c , вычисленных по корреляциям (1), (3)–(6) и (9), от рекомендованных данных [39, 41].

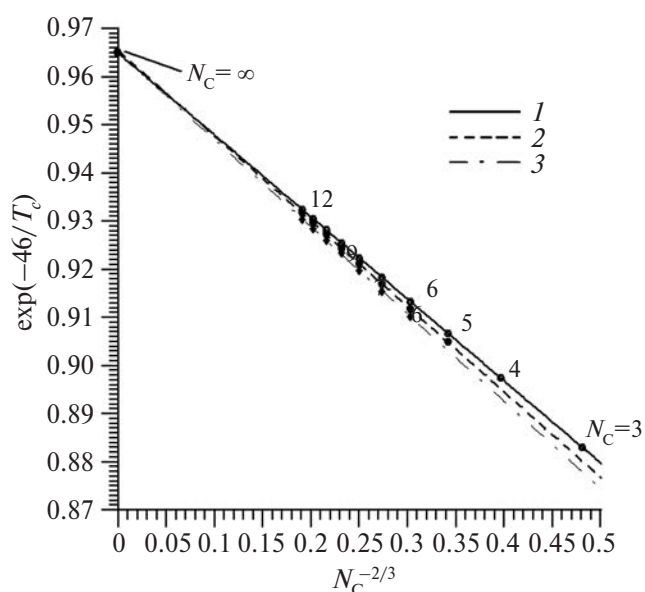


Рис. 4. Зависимости величины $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$: 1 – n -алканов, 2 – 2-метилалканов (изоалканов), 3 – 2,2-диметилалканов (неоалканов).

На рис. 4 приведены сравнительные графики зависимости $\exp(-46/T_c)$ от $N_c^{-2/3}$ для n -алканов, 2-метилалканов и 2,2-диметилалканов.

Следует отметить, что неопределенность расчетных моделей, рассмотренных выше (см. формулы (1), (3), (4)–(6)), оценена авторами в до-

Таблица 6. Сравнение расчетных T_c (в К) по корреляциям разных авторов с экспериментальными данными [39, 41]

N_c	Соединение	(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(15)	[39, 41]
3	пропан	307.89	370.06	369.83	416.26	367.21	369.749	369.83
4	n -бутан	372.31	424.86	425.12	440.00	424.75	424.582	425.12
5	n -пентан	424.42	469.58	469.70	473.35	469.50	469.507	469.70
6	n -гексан	468.23	507.38	507.49	506.89	507.09	507.485	507.60
7	n -гептан	505.94	540.11	540.13	538.19	539.71	540.300	540.20
8	n -октан	538.95	568.94	568.88	566.75	568.53	569.117	568.70
9	n -нонан	568.17	594.66	594.55	592.67	594.30	594.747	594.60
10	n -декан	594.29	617.85	617.70	616.18	617.55	617.775	617.70
11	n -ундекан	617.81	638.94	638.80	637.58	638.69	638.640	639.00
12	n -додекан	639.12	658.24	658.10	657.13	658.03	657.680	658.00
13	n -тридекан	658.52	676.02	675.90	675.06	675.82	675.159	675.00
14	n -тетрадекан	676.26	692.47	692.40	691.57	692.26	691.289	693.00
15	n -пентадекан	692.55	707.77	707.70	706.84	707.53	706.243	708.00
16	n -гексадекан	707.55	722.04	722.10	721.00	721.75	720.163	723.00
17	n -гептадекан	721.41	735.40	735.50	734.19	735.05	733.166	736.00
18	n -октадекан	734.24	747.94	748.20	746.50	747.52	745.353	747.00
19	n -нонадекан	746.16	759.76	760.10	758.04	759.26	756.809	755.30
20	n -эйкозан	757.24	770.90	771.40	768.87	770.32	767.605	767.50
21	n -генэйкозан	767.57	781.45	782.10	779.08	780.78	777.805	777.60

N_c	Соединение	(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(15)	[39, 41]
22	<i>n</i> -докозан	777.22	791.45	792.20	788.71	790.68	787.462	785.60
23	<i>n</i> -трикозан	786.24	800.94	801.90	797.81	800.09	796.624	789.70
24	<i>n</i> -тетракозан	794.69	809.96	811.10	806.44	809.03	805.333	799.80
26	<i>n</i> -гексакозан	817.06	826.77	828.30	822.44	825.68	821.536	819.0
28	<i>n</i> -октакозан	829.86	842.11	844.00	836.95	840.89	836.319	836.0
30	<i>n</i> -триаконтан	841.26	856.17	858.50	850.21	854.85	849.880	850.0
36	<i>n</i> -гексатриаконтан	868.76	892.20	895.80	884.00	890.79	884.709	888.0
40	<i>n</i> -тетракоктан	882.83	912.18	916.86	902.69	910.88	904.124	904.0
44	<i>n</i> -тетратетракоктан	894.37	929.66	935.45	919.06	928.61	921.209	919.0
60	<i>n</i> -гексаконтан	924.13	982.13	991.80	968.82	983.22	973.497	974.0

Таблица 7. Сравнение относительных отклонений (в %) расчетных значений T_c , вычисленных по корреляциям (1), (3)–(6) и (9), от рекомендованных данных [37, 39]

N_c	Соединение	(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(9)
3	пропан	16.75	0.06	0.00	12.55	0.71	0.02
4	<i>n</i> -бутан	12.42	0.06	0.00	3.50	0.09	0.13
5	<i>n</i> -пентан	9.64	0.03	0.00	0.78	0.04	0.04
6	<i>n</i> -гексан	7.76	0.04	0.02	0.14	0.10	0.02
7	<i>n</i> -гептан	6.34	0.02	0.01	0.37	0.09	0.02
8	<i>n</i> -октан	5.23	0.04	0.03	0.34	0.03	0.07
9	<i>n</i> -нонан	4.45	0.01	0.01	0.32	0.05	0.02
10	<i>n</i> -декан	3.79	0.02	0.00	0.25	0.02	0.01
11	<i>n</i> -ундекан	3.32	0.01	0.03	0.22	0.05	0.06
12	<i>n</i> -додекан	2.87	0.04	0.02	0.13	0.00	0.05
13	<i>n</i> -тридекан	2.44	0.15	0.13	0.01	0.12	0.02
14	<i>n</i> -тетрадекан	2.42	0.08	0.09	0.21	0.11	0.25
15	<i>n</i> -пентадекан	2.18	0.03	0.04	0.16	0.07	0.25
16	<i>n</i> -гексадекан	2.14	0.13	0.12	0.28	0.17	0.39
17	<i>n</i> -гептадекан	1.98	0.08	0.07	0.25	0.13	0.39
18	<i>n</i> -октадекан	1.71	0.13	0.16	0.07	0.07	0.22
19	<i>n</i> -нонадекан	1.21	0.59	0.64	0.36	0.52	0.20
20	<i>n</i> -эйкозан	1.34	0.44	0.51	0.18	0.37	0.01
21	<i>n</i> -генэйкозан	1.29	0.50	0.58	0.19	0.41	0.03
22	<i>n</i> -докозан	1.07	0.74	0.84	0.40	0.65	0.24
23	<i>n</i> -трикозан	0.44	1.42	1.54	1.03	1.32	0.88
24	<i>n</i> -тетракозан	0.64	1.27	1.41	0.83	1.15	0.69
26	<i>n</i> -гексакозан	0.24	0.95	1.14	0.42	0.82	0.31
28	<i>n</i> -октакозан	0.73	0.73	0.96	0.11	0.58	0.04
30	<i>n</i> -триаконтан	1.03	0.73	1.00	0.02	0.57	0.01
36	<i>n</i> -гексатриаконтан	2.17	0.47	0.88	0.45	0.31	0.37
40	<i>n</i> -тетракоктан	2.34	0.90	1.42	0.14	0.76	0.01
44	<i>n</i> -тетратетракоктан	2.68	1.16	1.79	0.01	1.05	0.24
60	<i>n</i> -гексаконтан	5.12	0.83	1.83	0.53	0.95	0.05
Сумма, %		105.72	11.68	15.27	24.26	11.31	5.05
Среднее относительное отклонение на одну точку, %		3.65	0.40	0.53	0.84	0.39	0.17

статочной различной степени. Так, авторы формул (1) [15] и (3) [9] практически никак не оценивали неопределенность предложенных корреляций. Авторы соотношения (4) [18] ограничились замечанием, что неопределенность модели не превышает неопределенности экспериментальных данных, по которым модель была разработана в диапазоне значений T_c , также не выходящих за пределы надежных экспериментальных данных, согласно [39, 41]. Авторы корреляции (5) [11] указывают в своих работах неопределенность полученных экспериментальных значений T_c , не конкретизируя значения или зависимости для выражения неопределенности самой корреляции. Разработчики модели (6) [21] привели границы неопределенности результатов вычислений только в графическом виде, не указав численных значений неопределенности. По экспертной оценке авторов, погрешность значений T_c , вычисляемых в рамках предлагаемой модели, не превышает погрешности опорных значений T_c , приведенных в работах [39, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена уточненная корреляция для описания критической температуры n -алканов, пригодная и для прогнозирования критической температуры углеводородов в различных гомологических рядах алканов, — формула (15). К преимуществам данной корреляции можно отнести ее простой линейный характер относительно подобранных функции T_c (в виде $\exp(-46/T_c)$) и аргумента (в виде $N_C^{-2/3}$), что позволяет более уверенно экстраполировать ее в область высоких температур, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Наличие в корреляции фактически только одного подгоночного коэффициента α позволяет получать расчетные данные для гомологических рядов по минимальному опорному набору экспериментальных данных. Для различных гомологических рядов алканов определены коэффициенты α . Причем структура корреляции позволяет настраивать модель даже по минимуму экспериментальных данных. Показаны возможности прогнозирования коэффициентов α для гомологических рядов алканов, для которых вообще отсутствуют экспериментальные данные или же они ненадежны.

Сравнение расчетных данных для n -алканов по различным корреляциям показало, что предложенная расчетная модель при вдвое меньшем количестве настраиваемых коэффициентов имеет точностные характеристики (осредненное относительное отклонение от опорных данных) вдвое выше, чем получено ранее в предшествующих публикациях.

Перспективным дальнейшим направлением работы представляется развитие данного под-

хода применительно к другим гомологическим рядам промышленно значимых углеводородов. Так, для систем технологического моделирования процессов подготовки и переработки углеводородных флюидов газоконденсатных и нефтегазоконденсатных и других месторождений представляет интерес разработка аналогичных моделей для нафтенных, ароматических и олефиновых (ненасыщенных) углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Skripov P.V. Estimation of the Critical Constants Normal Alkanes // Int. J. Thermophys. 1996. V. 17. № 2. P. 455.
2. Никитин Е.Д. Критические свойства термонеустойчивых веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции // ТВТ. 1998. Т. 36. № 2. С. 322.
3. Никитин Е.Д. Асимптотическое поведение критических свойств веществ, состоящих из длинных цепных молекул // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 337.
4. Никитин Е.Д., Павлов П.А. Ван-дер-ваальсовский флюид цепных молекул в приближении самосогласованного поля. Некоторые теплофизические свойства // ТВТ. 2000. Т. 38. № 5. С. 716.
5. Богатищева Н.С., Никитин Е.Д. Критические свойства двенадцати гомологических рядов с общей формулой $H(CH_2)_nSR$ // ТВТ. 2005. Т. 43. № 2. С. 196.
6. Nikitin E.D., Bogatishcheva N.S. Method of Self-similar Functions for Estimating the Critical Properties of Homologous Series // Fluid Phase Equilibria. 2021. V. 537. P. 1.
7. Chickos J., Wang T., Sharma E. Hypothetical Thermodynamic Properties: Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the even n -Alkanes from C40 to C76 at $T = 298.15$ K by Correlation-gas Chromatography. Are the Vaporization Enthalpies a Linear Function of Carbon Number? // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53(2). P. 481.
8. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Bogatishcheva N.S. Critical Properties of Long-chain Substances from the Hypothesis of Functional Self-similarity // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 235(1). P. 1.
9. Teja A.S., Lee R.J., Rosenthal D., Anselme M. Correlation of the Critical Properties of Alkanes and Alkanols // Fluid Phase Equilibria. 1990. V. 56. P. 153.
10. Nikitin E.D., Pavlov P.A., Popov A.P. Vapour-liquid Critical Temperatures and Pressures of Normal Alkanes with from 19 to 36 Carbon Atoms, Naphthalene, and m -Terphenyl Determined by the Pulse-heating Technique // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 141(1-2). P. 155.
11. Nikitin E.D., Popov A.P. Critical Temperatures and Pressures of C_{40} , C_{44} , and C_{60} Normal Alkanes Measured by the Pulse-heating Technique // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 379. P. 191.
12. Joback K.G., Reid R.C. Estimation of Pure-component Properties from Group-contributions // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 57 (1-6). P. 233.

13. *Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D.* Estimation of Pure Component Properties. Part 2. Estimation of Critical Property Data by Group Contribution // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 252(1-2). P. 1.
14. *Constantinou L., Gani R.* New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds // *AIChE J.* 1994. V. 40. № 10. P. 1697.
15. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. N.Y.: McGraw Hill, 2000. 768 p.
16. *Tsonopoulos C.* Critical Constants of Normal Alkanes from Methane to Polyethylene // *AIChE J.* 1987. V. 33(12). P. 2080.
17. *Tsonopoulos C., Tan Z.M.* The Critical Constants of Normal Alkanes from Methane to Polyethylene. 2. Application of the Flory Theory // *Fluid Phase Equilibria*. 1993. V. 83. P. 127.
18. *Lemmon E.W., Goodwin A.R.H.* Critical Properties and Vapor Pressure Equation for Alkanes C_nH_{2n+2} : Normal Alkanes with $n \leq 36$ and Isomers for $n = 4$ through $n = 9$ // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29(1). P. 1.
19. *Kontogeorgis G.M., Tassios D.P.* Critical Constants and Acentric Factors for Long-chain Alkanes Suitable for Corresponding States Applications. A Critical Review // *Chem. Eng. J.* 1997. V. 66. P. 35.
20. *Gani R.* Group Contribution-based Property Estimation Methods: Advances and Perspectives // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2019. V. 23. P. 184.
21. *Messerly R.A., Knotts T.A., Giles N.F., Wilding W.V.* Developing an Internally Consistent Set of Theoretically Based Prediction Models for the Critical Constants and Normal Boiling Point of Large n -Alkanes // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. V. 449. P. 104.
22. *Kurata M., Isida S.* Theory of Normal Paraffin Liquids // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1126.
23. *Kreglewski A., Zwolinski B.J.* A New Relation for Physical Properties of n -Alkanes and n -Alkyl Compounds // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1050.
24. *Kumar A., Okuno R.* Critical Parameters Optimized for Accurate Phase Behavior Modeling for Heavy n -Alkanes up to C_{100} Using the Peng–Robinson Equation of State // *Fluid Phase Equilibria*. 2012. V. 335. P. 46.
25. *Smit B., Karaborni S., Siepmann J.I.* Computer-simulations of Vapor–Liquid Phase Equilibria of n -Alkanes // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102(5). P. 2126.
26. *Nath S.K., Escobedo F.A., de Pablo J.J.* On the Simulation of Vapor–liquid Equilibria for Alkanes // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108(23). P. 9905.
27. *Errington J.R., Panagiotopoulos A.Z.* A New Intermolecular Potential Model for the n -Alkane Homologous Series // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103(30). P. 6314.
28. *Zhuravlev N.D., Martin M.G., Siepmann J.I.* Vapor–liquid Phase Equilibria of Triacontane Isomers: Deviations from the Principle of Corresponding States // *Fluid Phase Equilibria*. 2002. V. 202(2). P. 307.
29. *Muller E.A., Mejia A.* Comparison of United-atom Potentials for the Simulation of Vapor–Liquid Equilibria and Interfacial Properties of Long-chain n -Alkanes up to n -C-100 // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115(44). P. 12822.
30. *Messerly R.A., Knotts T.A., Rowley R.L., Wilding W.V.* Improved Estimates of the Critical Point Constants for Large n -Alkanes Using Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61(10). P. 3640.
31. *Messerly R.A., Rowley R.L., Knotts T.A., Wilding W.V.* An Improved Statistical Analysis for Predicting the Critical Temperature and Critical Density with Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143(10). 104101.
32. *Messerly R.A., Knotts T.A., Rowley R.L., Wilding W.V.* An Improved Approach for Predicting the Critical Constants of Large Molecules with Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. V. 425. P. 432.
33. *Messerly R.A., Knotts T.A., Wilding W.V.* Uncertainty Quantification and Propagation of Errors of the Lennard-Jones 12-6 parameters for n -Alkanes // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. 194110.
34. *Vega C., MacDowell L.G.* Critical Temperature of Infinitely Long Chains from Wertheim's Perturbation Theory // *Mol. Phys.* 2000. V. 98(17). P. 1295.
35. *Gonzalez L., MacDowell L.G., Muller M., Vega C., Binder K.* Equation of State and Critical Behavior of Polymer Models: A Quantitative Comparison between Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory and Computer Simulations // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113(1). P. 419.
36. *Muller E.A., Gubbins K.E.* Molecular-based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40(10). P. 2193.
37. *Chickos J.S.* Hypothetical Thermodynamic Properties: The Boiling and Critical Temperatures of Polyethylene and Polytetrafluoroethylene // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. V. 49(3). P. 518.
38. *Martin M.G., Siepmann J.I.* Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n -Alkanes // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 2569.
39. *Ambrose D., Tsonopoulos C.* Vapor–Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2. Normal Alkanes // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. V. 40(3). P. 531.
40. *Owczarek I., Blazej K.* Recommended Critical Temperatures. Part I. Aliphatic Hydrocarbons // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. V. 32. P. 1411.
41. *Ambrose D., Tsonopoulos C., Nikitin E.D., Morton D.W., Marsh K.N.* Vapor–Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 12. Review of Recent Data for Hydrocarbons and Non-hydrocarbons // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60(12). P. 3444.
42. *Yaws C.L.* The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals: Physical Properties for More Than 54,000 Organic and Inorganic Chemical Compounds, Coverage for C_1 to C_{100} Organics and Ac to Zr Inorganics. 2nd ed. Oxford: Gulf Professional Publ., 2015. 832 p.
43. *Lide D.R., Milne G.W.A.* Handbook of Data on Organic Compounds. 3rd ed. CRC-Press, 1993. 6560 p.
44. *Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69.* <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
45. *NIST Standard Reference Database Number 69.* 2023. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>